

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-073992

(43)Date of publication of application : 16.03.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/38
H01M 4/48
H01M 4/58

(21)Application number : 10-085890

(71)Applicant : DAISO CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1998

(72)Inventor : MURANAGA TOSHIO
HIGOBASHI HIROYOSHI
MIURA KATSUTO

(30)Priority

Priority number : 09179503 Priority date : 04.07.1997 Priority country : JP

(54) NOVEL LITHIUM POLYMER BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the charging and discharging quantity with a small size and a light weight by using a polymer solid electrolyte film consisting of a copolymer formed of a glycidyl ether having an ethylene oxide unit having a specified polymerization degree in the side chain, ethylene oxide, and an oxylene compound having a cross-linkable group in specified blend ratios, and an electrolytic salt compound.

SOLUTION: This battery is formed of a positive electrode containing a positive electrode active material, a negative electrode containing a negative electrode active material, and a polymer solid electrolyte film consisting of a copolymer formed of 1-90 mole% of a glycidyl ether having an ethylene oxide unit having a polymerization degree of 1-12 in the side chain, 1-95 mole% of ethylene oxide, and 0.005-15 mole% of an oxylene compound having a cross-linkable group, and an electrolytic salt compound. As the electrolytic salt compound, LiClO₄, LiBF₄ or the like is used within a quantity range, where the ratio of the mole number of electrolytic salt compound/the total mole number of oxyethylene units is about 0.001-5. As the positive electrode active material, LiCoO₂ or the like is used, and as the negative electrode active material, lithium or the like is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3484974

[Date of registration] 24.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-73992

(43)公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	F I	
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B
			Z
4/02		4/02	C
			D
4/38		4/38	
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平10-85890

(22)出願日 平成10年(1998) 3月31日

(31)優先権主張番号 特願平9-179503

(32)優先日 平 9 (1997) 7 月 4 日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000108993

ダイソー株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目10番 8 号

(72)発明者 村永 外志雄

兵庫県尼崎市大高洲町 9 番地 ダイソー株
式会社内

(72)発明者 肥後橋 弘喜

兵庫県尼崎市大高洲町 9 番地 ダイソー株
式会社内

(72)発明者 三浦 克人

兵庫県尼崎市大高洲町 9 番地 ダイソー株
式会社内

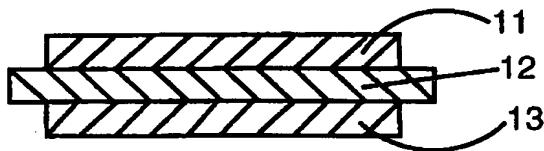
(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外 1 名)

(54)【発明の名称】 新規なりチウムポリマー電池

(57)【要約】

【課題】 小型軽量で充放電容量の大きいリチウムポリマー電池を提供する。

【解決手段】 (i) 正極活物質を含んでなる正極、
(ii) 負極活物質を含んでなる負極、ならびに (iii)
側鎖に重合度 1 ～ 1 2 のエチレンオキシド単位を有する
グリシジルエーテル 1 ～ 9 8 モル%と、エチレンオキシ
ド 1 ～ 9 5 モル%と、1 つのエポキシ基および少なくと
も 1 つの反応性官能基を有する単量体 0 . 0 0 5 ～ 1 5
モル%からなる共重合体および電解質塩化合物からなる
高分子固体電解質の膜からなるリチウムポリマー電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) 正極活物質を含んでなる正極、

(ii) 負極活物質を含んでなる負極、ならびに (iii)

側鎖に重合度1～12のエチレンオキシド単位を有するグリシジルエーテル1～98モル%と、エチレンオキシド1～95モル%と、架橋性基を有するオキシラン化合物0.005～15モル%からなる共重合体および電解質塩化合物からなる高分子固体電解質の膜からなるリチウムポリマー電池。

【請求項2】 正極活物質が LiCoO_2 である請求項1記載のリチウムポリマー電池。

【請求項3】 正極活物質が LiNiO_2 (Niの1部がCo又はBに置換されていてよい) である請求項1記載のリチウムポリマー電池。

【請求項4】 正極活物質が LiMn_2O_4 である請求項1記載のリチウムポリマー電池。

【請求項5】 正極活物質が V_2O_5 又は V_6O_{13} である請求項1記載のリチウムポリマー電池。

【請求項6】 正極活物質が TiS_2 である請求項1記載のリチウムポリマー電池。

【請求項7】 負極活物質がリチウム、リチウム-アルミニウム合金である請求項1記載のリチウムポリマー電池。

【請求項8】 負極活物質がカーボンである請求項1記載のリチウムポリマー電池。

【請求項9】 カーボン材料がハードカーボン、天然黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ、メソフェーズカーボンファイバーのいずれかの1種である請求項8記載のリチウムポリマー電池。

【請求項10】 正極活物質が LiCoO_2 、 LiNiO_2 (Niの1部がCo又はBに置換されていてよい) または LiMn_2O_4 であり、負極活物質がリチウム、リチウム-アルミニウム合金、ハードカーボン、天然黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ、メソフェーズカーボンファイバーのいずれかの1種である請求項1記載のリチウムポリマー電池。

【請求項11】 正極が、正極活物質100重量部に高分子固体電解質5～100重量部を混合し成型されたものである請求項1記載のリチウムポリマー電池。

【請求項12】 負極が、カーボン100重量部に高分子固体電解質5～100重量部を混合し成型したものである請求項1記載のリチウムポリマー電池。

【請求項13】 高分子固体電解質の共重合体が架橋されたものである請求項1記載のリチウムポリマー電池。

【請求項14】 高分子固体電解質は、共重合体にシリカ、アルミナ、ゼオライトまたはリチウム無機固体電解質の粒子を分散したものである請求項1記載のリチウムポリマー電池。

【請求項15】 高分子固体電解質が、非プロトン性有機溶媒または平均分子量が200～5000のポリアル

キレングリコール誘導体もしくはそのリチウム塩である可塑剤を含有する請求項1記載のリチウムポリマー電池。

【請求項16】 可塑剤がプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、 γ -ブチラクトン等の1種以上の有機溶媒もしくはポリアルキレングリコールのエーテルまたはエステル誘導体である請求項1記載のリチウムポリマー電池。

【請求項17】 可塑剤が共重合体100重量部に対し5～100重量部である請求項1記載のリチウムポリマー電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムポリマー電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来よりポリマーを電解質とするリチウム電池に関する多くの研究がある。リチウム1次電池に関してはすでに市販されている。例えば二酸化マンガンを正極活物質として、リチウム、リチウム-アルミニウム合金負極を負極活物質に用いたリチウム1次電池が知られている。

【0003】又、リチウム2次電池に関しては最近活発に研究がなされており、電池構成材料や組立について多くの提案がなされている。例えば正極活物質として LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiS_2 等が用いられ、負極活物質としてリチウム、リチウム-アルミニウム合金、カーボン (ハードカーボン、天然黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ、メソフェーズカーボンファイバー) 等を用いる2次電池が提案されている。

【0004】これらのリチウム電池においては、電解液として、リチウムイオンの移動出来るプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルカーボネート等の1種以上の非プロトン性有機溶媒に LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を溶解させた電解液が使用されている。しかし、このリチウム電池は可燃性があるため発火や爆発の危険性がある。またリチウムやリチウム合金負極を使用した時、負極上で生成するリチウムデンドライトが正極に達して短絡する危険性がある。これらの問題点は、電解液に有機溶媒を使用しているためである。

【0005】これらの問題点を解決するためリチウムポリマー電解質の検討がされているが、ポリマー電解質の電導度がまだ低く実用化に至っていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、小型

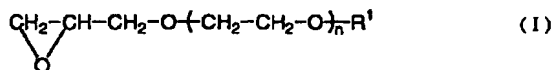
軽量で充放電容量の大きいリチウムポリマー電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、(i)正極活物質を含んでなる正極、(ii)負極活物質を含んでなる負極、ならびに(iii)側鎖に重合度1~12のエチレンオキシド単位を有するグリシジルエーテル1~98モル%と、エチレンオキシド1~95モル%と、架橋性基を有するオキシラン化合物0.005~15モル%からなる共重合体および電解質塩化合物からなる高分子固体電解質の膜からなるリチウムポリマー電池に関する。

【0008】本発明において使用することが好ましい共重合体は、(A)式(I)：

【化1】



〔式中、R¹は炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~8のアルケニル基、炭素数3~8のシクロアルキル基、炭素数6~14のアリール基、炭素数7~12のアラルキル基及びテトラヒドロピラニル基より選ばれる基であり、nは1~12である。〕で示される単量体から誘導される繰り返し単位1~98モル%、(B)式(II)：

【化2】



で示される単量体から誘導される繰り返し単位95~1モル%、(C)1つのエポキシ基および少なくとも1つの反応性官能基を有する単量体から誘導される繰り返し単位0.005~15モル%を有してなるポリエーテル共重合体である。

【0009】ポリエーテル共重合体において、数平均分子量が5万~200万であり、示差走査熱量計(DSC)で測定したガラス転移温度が-60℃以下、融解熱量が70J/g以下であることが好ましい。ポリエーテル共重合体は、通常、架橋されている。

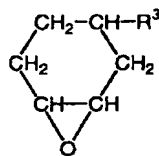
【0010】繰り返し単位(C)は、式(III-1)または(III-2)の単量体から誘導されるものであってよい。

【0011】

【化3】



【化4】

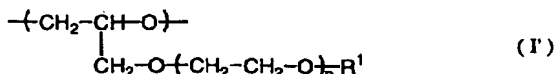


(III-2)

〔式中、R²およびR³は反応性官能基含有基である。〕

【0012】ポリエーテル共重合体は、(A)式(I)の単量体から誘導された繰り返し単位：

【化5】



〔式中、R¹は炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~8のアルケニル基、炭素数3~8のシクロアルキル基、炭素数6~14のアリール基、炭素数7~12のアラルキル基及びテトラヒドロピラニル基より選ばれる基である。〕

(B)式(II)の単量体から誘導された繰り返し単位：

【化6】



(C)1つのエポキシ基および少なくとも1つの反応性官能基を有する単量体から誘導された繰り返し単位を有する。

【0013】式(III-1)または(III-2)の単量体から誘導された繰り返し単位(C)は、式(III-1)または(III-2)：

【化7】



【化8】



(III-2)

〔式中、R²およびR³は反応性官能基含有基である。〕で示される。

【0014】構成単位(C)における反応性官能基が、(a)反応性ケイ素基、(b)エポキシ基、(c)エチレン性不飽和基または(d)ハロゲン原子であることが好ましい。

【0015】架橋が可能な側鎖を有するポリエーテル共重合体の重合法は、本出願人の特開昭63-154736号公報および特開昭62-169823号公報に記載の方法と同様に行われる。ポリエーテル共重合体の重合反応は次のように行える。開環重合用触媒として有機アルミニウムを主体とする触媒系、有機亜鉛を主体とする触媒系、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒系な

【0023】(III-a-1-1)式で表されるモノマーの例には、1-グリシドキシメチルトリメトキシシラン、1-グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、4-グリシドキシブチルメチルジメトキシシラン、4-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、6-グリシドキシヘキシルメチルジメトキシシラン、6-グリシドキシヘキシルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0024】(III-a-1-2)式で表されるモノマーの例には、3-(1,2-エポキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-(1,2-エポキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、3-(1,2-エポキシ)プロピルジメチルメトキシシラン、4-(1,2-エポキシ)ブチルトリメトキシシラン、4-(1,2-エポキシ)ブチルメチルジメトキシシラン、5-(1,2-エポキシ)ペンチルトリメトキシシラン、5-(1,2-エポキシ)ペンチルメチルジメトキシシラン、6-(1,2-エポキシ)ヘキシルトリメトキシシラン、6-(1,2-エポキシ)ヘキシルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

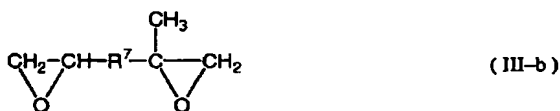
【0025】(III-a-2-1)式で表されるモノマーの例には、1-(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、1-(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルメチルジメトキシシラン、4-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、4-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0026】これらの中で、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチル

ジメトキシシラン、4-(1,2-エポキシ)ブチルトリメトキシシラン、5-(1,2-エポキシ)ペンチルトリメトキシシラン、及び2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0027】繰り返し単位(C)を形成する2つのエポキシ基を有する単量体は、式(III-b)：

【化14】



【式中、R⁷は、2価の有機基である。】で示されることが好ましい。

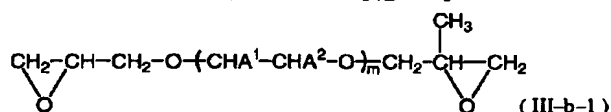
【0028】式(III-b)におけるR⁷基が、
-CH₂-O-(CHA¹-CHA²-O)_n-CH₂-、
-(CH₂)_n-、
-CH₂O-Ph-OCH₂-

【式中、A¹およびA²は水素またはメチル基であり、Phはフェニレン基であり、nは0~12の数である。】であることが好ましい。

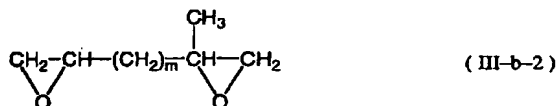
【0029】2つのエポキシ基を有する単量体は、次式(III-b-1)、(III-b-2)および(III-b-3)で示される化合物であることが好ましい。

【0030】

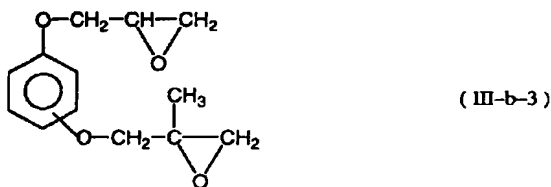
【化15】



【化16】



【化17】



【0031】上記(III-b-1)(III-b-2)および(III-b-3)において、A¹、A²は水素原子又はメチル基であり、mは0~12の数を表す。

【0032】(III-b-1)で表されるモノマーには、2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、エチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピル

エーテル、及びジエチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルなどが挙げられる。(III-b-2)式で表されるモノマーには、2-メチル-1,2,3,4-ジエポキシブタン、2-メチル-1,2,4,5-ジエポキシペンタン、及び2-メチル-1,2,5,6-ジエポキシヘキサンなどが挙げられる。(III-b-3)式で表されるモノマーには、ヒドロキノン-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、及びカテコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルなどが挙げられる。

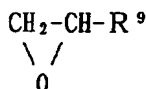
【0033】その中でも、特に2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、及びエチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルが好ましい。

【0034】繰り返し単位(C)を形成するエチレン性不飽和基を有する単量体は、式(III-c)：

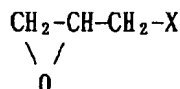
【化18】



【0035】エチレン性不飽和基含有モノマーとしては、アリルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキシルグリシジルエーテル、 α -テルピニルグリシジルエーテル、シクロヘキセニルメチルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、アリルフェニルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、4,5-エポキシ-2-ペンテン、1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエン、3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1,2-エポキシ-5-シクロオクテン、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ソルビン酸グリシジル、ケイ皮酸グリシジル、クロトン酸グリシジル、グリシジル-4-ヘキセノエート、1~12個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールグリ



【0037】ハロゲン原子を有する単量体の例は、
【化21】



【0038】繰り返し単位（A）を形成する単量体（I）における側鎖部分のオキシエチレン単位の重合度nは1～12、例えば、1～6が好ましい。重合度nが12を越えると得られた固体電解質のイオン伝導性が低下し好ましくない。単量体（I）においてR1は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、アリル基、シクロヘキシル基であってよい。ポリエーテル共重合体の分子量は、加工性、成形性、機械的強度、柔軟性を得るためには数平均分子量5万～200万、好ましくは10万～200万のものが適する。数平均分子量が5万より小さいと、機械的強度を維持するため、また、高温での流動を防ぐために架橋密度を高くする必要が生じ、得られた電解質のイオン伝導性が低下する。また200万を越えると加工性、成形性に問題を生ずる。

シジルエーテルアクリレート、1～12個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールグリシジルエーテルメタクリレート、1～12個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールアリルグリシジルエーテル、または

$$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CHCH}_2\text{O}(\text{CHCH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$$

CH_2Cl

【0036】ハロゲン原子を有する単量体(C)は、式(III-d)：

【化20】

(I I I - d)

【0040】反応性官能基がエポキシ基である共重合体の架橋方法においてはポリアミン類、酸無水物類などが用いられる。

【0041】ポリアミン類としては、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンダミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、ビス-アミノプロピルピペラジン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、イソフタル酸ジヒドラジドなどの脂肪族ポリアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、*m*-フェニレンジアミン、2,4-トルイレンジアミン、*m*-トルイレンジアミン、*o*-トルイレンジアミン、キシリレン

ンジアミンなどの芳香族ポリアミン等が挙げられる。ポリアミンの添加量はポリアミンの種類により異なるが、通常、可塑剤（可塑剤については後述する。）を除いた高分子固体電解質を形成する組成物に対して0.1～10重量%の範囲である。

【0042】酸無水物類としては、無水マレイン酸、無水ドデセニルこはく酸、無水クロレンジック酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラメチレン無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸等が挙げられる。酸無水物類の添加量は酸無水物の種類により異なるが、通常、可塑剤（可塑剤については後述する。）を除いた高分子固体電解質を形成する組成物に対して0.1～10重量%の範囲である。これらの架橋には促進剤を用いても良く、ポリアミン類の架橋反応にはフェノール、クレゾール、レゾルシン、ピロガロール、ノニルフェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどがあり、酸無水物類の架橋反応にはベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-(ジメチルアミノエチル)フェノール、ジメチルアニリン、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどがある。促進剤の添加量は促進剤により異なるが、通常、架橋剤の0.1～10重量%の範囲である。

【0043】反応性官能基がエチレン性不飽和基である共重合体の架橋方法としては、有機過酸化物、アゾ化合物等から選ばれるラジカル開始剤、紫外線、電子線等の活性エネルギー線が用いられる。更には、水素化ケイ素を有する架橋剤を用いる事もできる。

【0044】有機過酸化物としては、ケトンパーオキシaid、パーオキシケタール、ハイドロパーオキシaid、ジアルキルパーオキシaid、ジアシルパーオキシaid、パーオキシエステル等、通常架橋用途に使用されているものが用いられ、これらを列挙すれば、メチルエチルケトンパーオキシaid、シクロヘキサノンパーオキシaid、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、t-ブチルハイドロパーオキシaid、クメンハイドロパーオキシaid、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキシaid、ジ-t-ブチルパーオキシaid、t-ブチルクミルパーオキシaid、ジクミルパーオキシaid、 α, α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)- m -イソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ベンゾイルパーオキシaid、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が挙げられる。有機過酸化物の添加量は有機過酸化物の種類により異なるが、通常、可塑剤（可塑剤については後

述する。）を除いた高分子固体電解質を形成する組成物に対して0.1～10重量%の範囲内である。

【0045】有機過酸化物架橋反応の架橋助剤として、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、オリゴエチレングリコールジアクリレート、オリゴエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、オリゴプロピレングリコールジアクリレート、オリゴプロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブチレングリコールジアクリレート、1,3-グリセロールジメタクリレート、2,2-ビス[4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル]プロパン、1,1,1-トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,1,1-トリメチロールプロパントリアクリレート、1,1,1-トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、1,2,6-ヘキサントリアクリレート、ソルビトールペンタメタクリレート、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミドジビニルベンゼン、ビニルメタクリレート、ビニルクロトネート、ビニルアクリレート、ビニルアセチレン、トリビニルベンゼン、トリアリルシアニルスルフィド、ジビニルエーテル、ジビニルスルホエーテル、ジアリルフタレート、グリセロールトリビニルエーテル、アリルメタリクレート、アリルアクリレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルメタクリレート、エチレングリコールアクリレート、トリアリルイソシアヌレート、マレイミド、フェニルマレイミド、p-キノンジオキシム、無水マレイン酸、イタコン酸、等を任意に用いることができる。

【0046】アゾ化合物としてはアゾニトリル化合物、アゾアミド化合物、アゾアミジン化合物等、通常架橋用途に使用されているものが用いられ、これらを列挙すれば、2,2'-アゾビスイソプロチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロチロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソプロチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)プロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-プロベニル)プロピオンアミジ

ン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1H-1,3-ジアゼピン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキシ-3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)ジハイドレート、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、ジメチル、2,2'-アゾビスイソブチレート、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]等が挙げられる。アゾ化合物の添加量はアゾ化合物の種類により異なるが、通常、可塑剤(可塑剤については後述する。)を除いた高分子固体電解質を形成する組成物に対して0.1~10重量%の範囲内である。

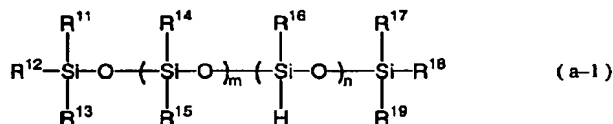
【0047】紫外線等の活性エネルギー線照射による架橋においては、(III-c)式で表されるモノマー成分のうちアクリル酸グリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジルエーテル、ケイ皮酸グリシジルエーテルが特に好ましい。また、増感助剤としてジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン等のアセトフェノン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、アルキル化ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノ

ン、4-ベンゾイル-N,N-ジメチル-N-(2-(1-オキソ-2-プロベニルオキシ)エチル)ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロイド等のベンゾフェノン類、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類、アジドビレン、3-スルホニルアジド安息香酸、4-スルホニルアジド安息香酸、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン-2,2'-ジスルホン酸(ナトリウム塩)、p-アジドベンズアルデヒド、p-アジドアセトフェノン、p-アジドベンズイン酸、p-アジドベンザルアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトン、4,4'-ジアジドカルコン、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)アセトン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)-2-プロパノン-2'-スルホン酸、1,3-ビス(4'-アジドシンナシリデン)-2-プロパノン等のアジド類等を任意に用いることができる。

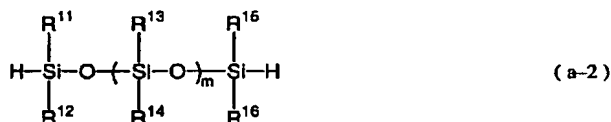
【0048】紫外線架橋反応の架橋助剤としてエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、オリゴエチレングリコールジアクリレート、オリゴエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、オリゴプロピレングリコールジアクリレート、オリゴプロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブチレングリコールジアクリレート、1,3-グリセロールジメタクリレート、2,2-ビス[4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル]プロパン、1,1,1-トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,1,1-トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、1,2,6-ヘキサントリアクリレート、ソルビトールペンタメタクリレート、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミドジビニルベンゼン、ビニルメタクリレート、ビニルクロトネート、ビニルアクリレート、ビニルアセチレン、トリビニルベンゼン、トリアリルシアニルスルフィド、ジビニルエーテル、ジビニルスルホエーテル、ジアリルフタレート、グリセロールトリビニルエーテル、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルメタクリレート、エチレングリコールアクリレート、トリアリルイソシアヌレート、マレイミド、フェニルマレイミド、p-キノンジオキシム、無水マレイン酸、イタコン酸、等を任意に用いることができる。

【0049】エチレン性不飽和基を架橋する水素化ケイ素を有する化合物としては、少なくとも2個の水素化ケイ素を有する化合物が用いられる。特にポリシロキサン化合物またはポリシラン化合物が良い。

【0050】ポリシロキサン化合物としては(a-1)



【化23】



【化24】



【0052】但し、(a-1)式~(a-3)式に於いてR¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸お

式もしくは(a-2)式で表される線状ポリシロキサン化合物、又は(a-3)式で表される環状ポリシロキサン化合物がある。

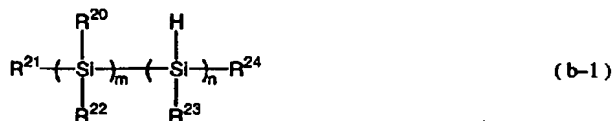
【0051】

【化22】

よびR¹⁹は水素原子または炭素数1~12のアルキル基またはアルコキシ基を表し、n≧2、m≧0、2≦m+n≦300を表す。アルキル基としては、メチル基、エチル基などの低級アルキル基が好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基が好ましい。

【0053】シラン化合物としては、(b-1)式で表される線状シラン化合物が用いられる。

【化25】



【0054】但し、(b-1)式に於いてR²⁰、R²¹、R²²、R²³及びR²⁴は水素原子または炭素数1~12のアルキル基またはアルコキシ基を表し、n≧2、m≧0、2≦m+n≦100を表す。

【0055】ヒドロシル化反応の触媒の例としては、パラジウム、白金などの遷移金属あるいはそれらの化合物、錯体が挙げられる。また、過酸化物、アミン、ホスフィンも用いられる。最も一般的な触媒はジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)、塩化白金酸が挙げられる。

【0056】ハロゲン原子(例えば、臭素またはヨウ素原子)含有の共重合体の架橋方法としては、ポリアミン類、メルカプトイミダゾリン類、メルカプトピリミジン類、チオウレア類、ポリメルカプタン類等の架橋剤が用いられる。ポリアミン類としては、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、エチレンジアミンカーバメート、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミ

ン、ジブチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、2,4-トルイレンジアミン、m-トルイレンジアミン、o-トルイレンジアミン、キシリレンジアミン等が挙げられる。メルカプトイミダゾリン類としては2-メルカプトイミダゾリン、4-メチル-2-メルカプトイミダゾリン、5-エチル-4-ブチル-2-メルカプトイミダゾリン等が挙げられる。メルカプトピリミジン類としては2-メルカプトピリミジン、4,6-ジメチル-2-メルカプトピリミジン、5-ブチル-2-メルカプトピリミジン等が挙げられる。チオウレア類としてはチオウレア、エチレンチオウレア、ジブチルチオウレア、トリメチルチオウレア、トリエチルチオウレア、トリブチルチオウレアなどが挙げられる。ポリメルカプタン類としては2-ジブチルアミノ-4,6-ジメチルカプト-s-トリアジン、2-フェニルアミノ-4,6-ジメルカプトトリアジン、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアゾール、1,10-デカンジチオール、2,3-ジメチルカプトピラジン、2,3-ジメルカプトキノキサリン、6-メチルキノキサリン-2,3-ジチオ

カーボネート等が挙げられる。架橋剤の添加量は架橋剤の種類により異なるが、通常、可塑剤（可塑剤については後述する。）を除いた高分子固体電解質を形成する組成物に対して0.1～30重量%の範囲である。

【0057】また、組成物に更に受酸剤となる金属化合物を添加することは、ハロゲン含有ポリマーの熱安定性の見地から有効である。このような受酸剤となる金属酸化物としては、周期律表第Ⅰ族金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、カルボン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、亜リン酸塩、周期律表Ⅴ族金属の酸化物、塩基性炭酸塩、塩基性カルボン酸塩、塩基性亜リン酸塩、塩基性亜硫酸塩、三塩基性硫酸塩等がある。具体的な例としては、マグネシア、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、生石灰、消石灰、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、フタル酸カルシウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸カルシウム、亜鉛華、酸化錫、リサージ、鉛丹、鉛白、二塩基性フタル酸鉛、二塩基性炭酸鉛、ステアリン酸錫、塩基性亜リン酸鉛、塩基性亜リン酸錫、塩基性亜硫酸鉛、三塩基性硫酸鉛等を挙げることができる。上記受酸剤となる金属化合物の配合量は種類により異なるが、通常、可塑剤（可塑剤については後述する。）を除いた高分子固体電解質を形成する組成物に対して0.1～30重量%の範囲である。

【0058】本発明において用いられる電解質塩化合物は、本発明のポリエーテル共重合体又は該共重合体の架橋体に可溶であることが好ましい。本発明においては、以下に挙げる塩化合物が好ましく用いられる。

【0059】即ち、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリンスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、 X^1SO_3^- 、 $(\text{X}^1\text{SO}_2)(\text{X}^2\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{X}^1\text{SO}_2)(\text{X}^2\text{SO}_2)(\text{X}^3\text{SO}_2)\text{C}^-$ 、及び $(\text{X}^1\text{SO}_2)(\text{X}^2\text{SO}_2)\text{YC}^-$ から選ばれた陰イオンとからなる化合物が挙げられる。但し、 X^1 、 X^2 、 X^3 及びYは電子吸引性基である。好ましくは X^1 、 X^2 、及び X^3 は各々独立して炭素数が1から6迄のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアリアル基であり、Yはニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基又はシアノ基である。 X^1 、 X^2 及び X^3 は各々同一であっても、異なってもよい。金属陽イオンとしては遷移金属の陽イオンを用いる事ができる。好ましくはMn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn及びAg金属から選ばれた金属の陽イオ

ンが用いられる。又、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びBa金属から選ばれた金属の陽イオンを用いても好ましい結果が得られる。電解質塩化合物として前述の化合物を2種類以上併用することは自由である。

【0060】電解質塩化合物の例は、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩である。

【0061】本発明において、電解質塩化合物の使用量は、電解質塩化合物のモル数/オキシエチレン単位の総モル数（ポリエーテル共重合体の主鎖及び側鎖を含めたオキシエチレン単位の総モル数）の値が0.0001～5、好ましくは0.001～0.5の範囲がよい。この値が5を越えると加工性、成形性及び得られた固体電解質の機械的強度や柔軟性が低下し、さらにイオン伝導性も低下する。

【0062】本発明のポリエーテル共重合体から得られる架橋高分子固体電解質を使用する際に難燃性が必要な場合には、難燃剤を使用できる。難燃剤として、臭素化エポキシ化合物、テトラブロムビスフェノールA、塩素化パラフィン等のハロゲン化合物、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、リン酸エステル、ポリリン酸塩、及びホウ酸亜鉛から選択して有効量を添加する。

【0063】固体電解質では、非プロトン性有機溶媒または平均分子量が200～5000のポリアルキレングリコール誘導体もしくはその金属塩（特に、リチウム塩）である可塑剤を共重合体に加えてもよい。非プロトン性有機溶媒の例は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、γ-ブチラクトン等の1種以上の有機溶媒である。ポリアルキレングリコールとしてはポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコール等が挙げられる。ポリアルキレングリコール誘導体としては、炭素数1～8のアルキル基または炭素数3～8のアルケニル基を有するエーテル誘導体又はエステル誘導体がある。

【0064】エーテル誘導体としてはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジアリルエーテル等のジエーテル類を挙げることができる。エーテル誘導体の例は、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル等である。エステル誘導体としてはジメタクリル酸エステル、ジ酢酸エステル、ジアクリル酸エステル等のジエステル類を挙げることができる。エステル誘導体の例は、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステル、ポリエチレングリコール酢酸エステル等である。

【0065】誘導体の金属塩としては、モノメチルエー

テル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル、モノヘキシルエーテル、モノ-2-エチルヘキシルエーテル、モノアリルエーテル等のモノエーテル類、及びモノ酢酸エステル、モノアクリル酸エステル、モノメタクリル酸エステル等のモノエステル類のナトリウム、リチウム、ジアルキルアルミニウム塩等がある。ポリアルキレングリコールの金属塩としては、ポリアルキレングリコールのナトリウム、リチウム、ジアルキルアルミニウム塩等を挙げることができる。使用するポリアルキレングリコールの数平均分子量の更に好ましい範囲は200~2000である。

【0066】可塑剤の量は、共重合体100重量部に対して5~100重量部、特に5~80重量部が好ましい。5重量部未満では効果が少なく、100重量部を超えると、可塑剤が有機溶媒である場合、発火の危険性がでてくる。固体電解質は可塑剤として有機溶媒を含有した場合でも、有機溶媒が共重合体中に内包されるために可燃性や爆発の危険性は大幅に緩和されている。

【0067】高分子固体電解質の製造方法は特に制限はないが、通常、(1)共重合体と電解質塩化合物を機械的に混合した後に、或いは共重合体および電解質塩化合物を溶剤に溶解させて混合し溶剤を除去した後に、共重合体を架橋する方法、又は(2)共重合体を架橋した後に、架橋共重合体と電解質塩化合物を機械的に混合するか、或いは架橋共重合体と電解質塩化合物を溶剤に溶解させて混合した後、溶剤を除去する方法によって製造される。機械的に混合する手段としては、各種ニーダー類、オープンロール、押出機などを任意に使用できる。溶剤を使用して製造する場合は各種極性溶媒、例えばテトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が単独、或いは混合して用いられる。溶液の濃度は特に制限はないが1~50重量%が好ましい。

【0068】反応性官能基が反応性ケイ素基である場合に、架橋反応に用いられる水の量は、雰囲気中の湿気によっても容易に起こるので特に制限されない。短時間冷水又は温水浴に通すか、又はスチーム雰囲気中にさらす事で架橋する事もできる。反応性官能基がエポキシ基含有基である共重合体の場合に、ポリアミン又は酸無水物を利用した場合、10~200℃の温度の条件下10分~20時間で架橋反応が終了する。

【0069】反応性官能基がエチレン性不飽和基である場合に、ラジカル開始剤を利用すると、10℃~200℃の温度条件下1分~20時間で架橋反応が終了する。また、紫外線等のエネルギー線を利用する場合、一般には増感剤が用いられる。通常、10℃~150℃の温度条件下0.1秒~1時間で架橋反応が終了する。水素化ケイ素を有する架橋剤では10℃~180℃の温度条件下10分~10時間で架橋反応が終了する。

【0070】固体電解質の電導度は、室温(25℃)で 10^{-5} S/cm以上、例えば 10^{-3} S/cm以上である。本発明の電池は、室温での作動が可能である。

【0071】正極活物質、負極活物質にはリチウムイオン電池等で研究されている既知材料を使用する事が出来る。

【0072】正極活物質には LiCoO_2 、 LiNiO_2 (NiをCo、Bで1部置換されていてもよい)、 LiMn_2O_4 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiS_2 等の無機系材料の使用が可能である。ポリマー電解質との接触抵抗を改善する目的及び充放電の反応サイトを増やす目的で、正極活物質100重量部中にポリマー電解質を5~100重量部(例えば、5~50重量部)混合させた方が充放電特性がよくなる。正極活物質、導電材料(例えば、アセチレンブラックやグラファイト)および溶媒を混ぜたペーストをアルミニウム箔上にコーティングし、溶媒を乾燥除去することによって正極を作製してよい。溶媒としてはトルエン、キシレン、ベンゼン、アセトニトリル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、THF(テトラヒドロフラン)等が使用可能である。目的の厚みにするため乾燥後プレスしてもよい。

【0073】正極活物質として、無機系材料以外に、ポリアセチレン、ポリピレン、ポリアニリン、ポリフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリピロール、ポリフラン、ポリアズレン等の有機系材料(特に、ポリマー材料)を使用できる。

【0074】負極活物質にはリチウム、リチウム-アルミニウム合金、リチウムがグラファイトあるいはカーボンの層間に吸蔵された層間化合物、カーボン(例えば、ハードカーボン、天然黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ、またはメソフェーズカーボンファイバー)等の使用が可能である。負極活物質がカーボンの場合はこれらのカーボン100重量部にポリマー電解質を5~100重量部(例えば、5~50重量部)混合させると性能が更によくなる。カーボンペーストは銅箔上にコーティングし溶媒を乾燥除去する。溶媒としては正極に使用したものと同一ものが使用できる。

【0075】共重合体及び可塑剤を溶媒に溶かし、電解質塩化合物(例えば、リチウム塩)及び重合開始剤をいれてキャスト、コーティングマシンによるコーティング等の方法により正極、負極上に直接に固体電解質の膜を形成するかあるいは混合物を適当な基材上にコーティングし、正極または負極上に固体電解質の膜を転写することが可能である。溶媒の例は、トルエン、キシレン、ベンゼン、アセトニトリル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、THF等である。電解質の膜の厚みとしては、10~500 μm 、例えば20~50 μm が好ましい。正極及び負極の厚みは、例えば、10~200 μm である。

【0076】架橋方法としては不飽和炭化水素を含むものについてはパーオキサイド架橋あるいはヒドロシリル化反応により反応を行うことができる。パーオキサイド架橋の重合開始剤としては過酸化ベンゾイル、ジクミルパーオキサイド、過硫酸アンモニウム、アゾビスイソブチロニトリル等があり、ヒドロシリル化反応としてはヒドロシリル基を含むオルガノシロキサン化合物および白金触媒を重合開始剤として用いることができる。またトリアルコキシシラン化合物を含むものについては水を重合開始剤として用いることができる。

【0077】共重合体にシリカ、アルミナ、ゼオライトまたはリチウム無機固体電解質の粒子などの粒状充填剤を分散し、高分子電解質の機械的強度や電導度の増加及び充放電特性の改善をすることも可能である。粒状充填剤の添加量は、共重合体100重量部に対して1~30重量部の範囲が好ましい。リチウム無機固体電解質としては LiI 、 Li_4SiO_4 - Li_3PO_4 、 Li_2O - B_2O_3 、 Li_2O - V_2O_5 - SiO_2 、 Li_3AlN_2 等がある。

【0078】高分子固体電解質において可塑剤を使用しない場合に、正極、負極の特に好ましい組み合わせは正極活物質が LiNiO_2 (Niの1部がCo又はBに置換可能)か LiMn_2O_4 であり、負極活物質がリチウム、リチウム-アルミニウム合金であるかまたは正極活物質が V_2O_5 又は V_6O_{13} であり負極活物質がリチウム、リチウム-アルミニウム合金であるリチウムポリマー電池である。この電池は、経済的で高容量でありしかもリチウムデンドライトの生成も起こらない。

【0079】固体電解質において可塑剤を使用する場合に、正極と負極の特に好ましい組み合わせは、正極活物質が LiCoO_2 、 LiNiO_2 (Niの1部がCo又はBに置換されてよい)または LiMn_2O_4 であり、負極活物質がハードカーボン、天然黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ、メソフェーズカーボンファイバーのいずれかの1種である場合である。この電池ではカーボン負極を使用しているため、可塑剤が入っているにもかかわらず、リチウムデンドライトの生成がないので安全に使用できる。

【0080】図1は、実施例1および実施例10で得られた電池の断面図である。電池は、正極11、電解質12および負極13を有する。正極の上面にはA1集電体箔があり、負極13の下面にはCu集電体箔がある。

【0081】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

【0082】実施例1

正極の作製方法

本荘ケミカル(株)製 LiMn_2O_4 粉末2.0g、電気化学工業(株)製アセチレンブラック1.5g、エチレンオキシド(80モル%)と2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル(18モル%)とアリルグリシ

ジルエーテル(2モル%)の三元共重合体1.5g、過酸化ベンゾイル0.05g、 LiBF_4 0.13g、トルエン9g、エチレングリコールモノエチルエーテル9gを攪拌下で混合してペーストを造った。このペーストをアルミ箔上に塗布後乾燥を行い、アルミ箔上に正極物質を付着させた。

【0083】負極の作製方法

大阪ガス(株)製メソフェーズカーボンマイクロビーズ2.5g、エチレンオキシド(80モル%)と2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル(18モル%)とアリルグリシジルエーテル(2モル%)の三元共重合体1.5g、過酸化ベンゾイル0.05g、 LiBF_4 0.13g、トルエン9g、エチレングリコールモノエチルエーテル9gを攪拌下で混合してペーストを造った。このペーストを銅箔上に塗布後乾燥を行い、銅箔上に負極物質を付着させた。

【0084】ポリマー電解質膜の作製方法

エチレンオキシド(80モル%)と2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル(18モル%)とアリルグリシジルエーテル(2モル%)の三元共重合体1.0g、過酸化ベンゾイル 0.05g、 LiBF_4 0.11g、トルエン6g、エチレングリコールモノエチルエーテル6gを混合し、テフロン板上にキャストし、厚さ40 μm のポリマー電解質の膜を製造した。この作業は、乾燥したアルゴン雰囲気グローブボックス中で行った。

【0085】電池の組立及び電池の充放電

負極(直径16mm、厚さ80 μm)、ポリマー電解質(直径18mm、厚さ40 μm)、正極(直径16mm、厚さ80 μm)を張り合わせて、図1に示す電池を作製した。電池の組立は、乾燥したアルゴン雰囲気グローブボックス中で行った。次いで、窒素置換した温度100℃の乾燥器内で5時間電池を加熱することによって、ポリマー電解質膜の重合体を架橋させた。温度50℃、電流密度25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で4.5Vまで充電し、3.5Vまで放電したところ1.5mAhの放電容量をえた。

【0086】実施例2

正極の作製方法

本荘ケミカル(株)製 LiMn_2O_4 粉末2.0g、ロンザジャパン(株)製グラファイト(KS-15)1.5g、エチレンオキシド(80モル%)と2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル(18モル%)とアリルグリシジルエーテル(2モル%)の三元共重合体1.5g、過酸化ベンゾイル0.05g、N,N-メフェニレンビスマレイミド0.25g、 LiBF_4 0.13g、トルエン9g、エチレングリコールモノエチルエーテル9gを攪拌下で混合してペーストを造った。このペーストをアルミ箔上に塗布後乾燥を行い、アルミ箔上に正極物質を付着させた。

【0087】負極の作製方法

大阪ガス(株)製メソフェーズカーボンマイクロビーズ2.5g、エチレンオキシド(80モル%)と2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル(18モル%)とアリルグリシジルエーテル(2モル%)の三元共重合体1.5g、過酸化ベンゾイル0.05g、N,N-*m*-フェニレンビスマレイミド0.25g、LiBF₄0.13g、トルエン9g、エチレングリコールモノエチルエーテル9gを攪拌下で混合してペーストを造った。このペーストを銅箔上に塗布後乾燥を行い、銅箔上に負極物質を付着させた。

【0088】ポリマー電解質膜の作製方法

エチレンオキシド(80モル%)と2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル(18モル%)とアリルグリシジルエーテル(2モル%)の三元共重合体1.0g、過酸化ベンゾイル0.05g、N,N-*m*-フェニレンビスマレイミド0.25g、LiBF₄0.11g、トルエン6g、エチレングリコールモノエチルエーテル6gを混合し、テフロン板上にキャストし、厚さ40μmのポリマー電解質の膜を製造した。この作業は、乾燥したアルゴン雰囲気グローブボックス中で行った。

【0089】電池の組立及び電池の充放電

負極(直径16mm、厚さ80μm)、ポリマー電解質(直径18mm、厚さ40μm)、正極(直径16mm、厚さ80μm)を張り合わせて、図1に示す電池を作製した。電池の組立は、乾燥したアルゴン雰囲気グローブボックス中で行った。次いで、窒素置換した温度100℃の乾燥器内で5時間電池を加熱することによって、ポリマー電解質膜の重合体を架橋させた。温度50℃、電流密度25μA/cm²で4.5Vまで充電し、3.5Vまで放電したところ1.5mAhの放電容量をえた。

【0090】実施例3

正極の活物質であるLiMn₂O₄粉末2.0gを本荘ケミカル製LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂粉末2.0gに代える以外は、実施例1と同様の手順で、架橋重合体を有する電池を作製した。温度50℃、電流密度25μA/cm²で充放電試験した。4.2Vまで充電し、2.5Vまで放電した。結果を表1に示す。

【0091】実施例4

正極の活物質であるLiMn₂O₄粉末2.0gをLiCoO₂粉末2.0gに代える以外は、実施例1と同様の手順で、架橋重合体を有する電池を作製した。温度50℃、電流密度25μA/cm²で充放電試験した。4.2Vまで充電し、2.5Vまで放電した。結果を表1に示す。

【0092】実施例5

正極の活物質であるLiMn₂O₄粉末2.0gをV₂O₅粉末2.0gに代え、負極を厚さ100μmのリチウム箔に

代える以外は、実施例1と同様の手順で、架橋重合体を有する電池を作製した。温度50℃、電流密度25μA/cm²で充放電試験した。1.8Vから3.0Vの間で充放電を行った。結果を表1に示す。

実施例6

正極の活物質であるLiMn₂O₄粉末2.0gをTiS₂粉末2.0gに代え、負極を厚さ100μmのリチウム箔に代える以外は、実施例1と同様の手順で、架橋重合体を有する電池を作製した。温度50℃、電流密度25μA/cm²で充放電試験した。1.8Vから3.0Vの間で充放電を行った。結果を表1に示す。

【0093】実施例7

負極活物質であるメソフェーズカーボンマイクロビーズ2.5gを呉羽化学工業製ハードカーボン2.5gに代える以外は、実施例1と同様の手順で、架橋重合体を有する電池を作製した。温度50℃、電流密度25μA/cm²で4.2Vまで充電し、2.5Vまで放電した。表2の放電容量を得た。

実施例8

負極活物質であるメソフェーズカーボンマイクロビーズ2.5gを天然黒鉛2.5gに代える以外は、実施例1と同様の手順で、架橋重合体を有する電池を作製した。温度50℃、電流密度25μA/cm²で4.2Vまで充電し、2.5Vまで放電した。表2の放電容量を得た。

【0094】実施例9

負極活物質であるメソフェーズカーボンマイクロビーズ2.5gをベトカ(株)製メソフェーズカーボンファイバー2.5gに代える以外は、実施例1と同様の手順で、架橋重合体を有する電池を作製した。温度50℃、電流密度25μA/cm²で4.2Vまで充電し、2.5Vまで放電した。表2の放電容量を得た。

実施例10

負極としてリチウム箔(厚み100μm)を使用する以外は、実施例1と同様の手順で、架橋重合体を有する電池を作製した。温度50℃、電流密度25μA/cm²で4.2Vまで充電し、2.5Vまで放電した。表2の放電容量を得た。

【0095】

【表1】

	正極材料	放電容量 (mAh)
実施例3	LiNi _{0.9} Co _{0.1} O ₂	1.7
実施例4	LiCoO ₂	2.0
実施例5	V ₂ O ₅	2.3
実施例6	TiS ₂	2.0

【0096】

【表2】

	負極材料	放電容量 (mAh)
実施例7	ハードカーボン	2.0
実施例8	天然黒鉛	1.6
実施例9	メソフェーズカーボンファイバー	1.6
実施例10	リチウム箔	3.3

【0097】実施例11

正極の作製方法

本荘ケミカル(株)製 LiCoO_2 粉末2.0g、電気化学工業(株)製アセチレンブラック1.5g、エチレンオキシド(80モル%)と2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル(18モル%)とアリルグリシジルエーテル(2モル%)の三元共重合ポリマー1.0g、過酸化ベンゾイル0.05g、エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート(モル比1:1)2.0g、 LiBF_4 0.40g、トルエン9g、エチレングリコールモノエチルエーテル9gを攪拌下で混合してペーストを造った。このペーストをアルミ箔上に塗布し乾燥を行い、アルミ箔上に正極物質を付着させた。

【0098】負極の作製方法

大阪ガス(株)製メソフェーズカーボンマイクロビーズ2.5g、エチレンオキシド(80モル%)と2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル(18モル%)とアリルグリシジルエーテル(2モル%)の三元共重合ポリマー1.0g、過酸化ベンゾイル0.05g、エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート(モル比1:1)2.0g、 LiBF_4 0.40g、トルエン9g、エチレングリコールモノエチルエーテル9gを攪拌下で混合してペーストを造った。このペーストを銅箔上に塗布乾燥を行い、負極物質を付着させた。

【0099】ポリマー電解質膜の作製方法

エチレンオキシド(80モル%)と2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル(18モル%)とアリルグリシジルエーテル(2モル%)の三元共重合ポリマー1.0g、過酸化ベンゾイル0.05g、エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート(モル比1:1)2.0g、 LiBF_4 0.33g、トルエン6g、エチレングリコールモノエチルエーテル6gを混合し、テフロン板上にキャストし、厚さ40 μm のポリマー電解質の膜を製造した。この作業は、乾燥したアルゴン雰囲気グローブボックス中で行った。

【0100】電池の組立及び電池の充放電

負極(直径16mm、厚さ80 μm)、ポリマー電解質(直径18mm、厚さ40 μm)、正極(直径16mm、厚さ80 μm)を張り合わせて、図1に示す電池を作製した。電池の組立は、乾燥したアルゴン雰囲気グローブボックス中で行った。次いで、窒素置換した温度100℃の乾燥器内で5時間にわたって電池を加熱することによって、ポリマー電解質の重合体を架橋させた。温度20℃、電流密度25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で4.2Vまで充電し、2.

5Vまで放電したところ2.2mAhの放電容量を得た。

【0101】実施例12

可塑剤であるエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート(モル比1:1)2.0gをポリエチレングリコールジエチルエーテル2.0gに代える以外は、実施例11と同様の手順で、架橋重合体を有する電池を作製した。温度20℃、電流密度25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で4.2Vまで充電し、2.5Vまで放電したところ2.0mAhの放電容量を得た。

【0102】実施例13

正極の活物質である LiCoO_2 粉末2.0gを本荘ケミカル製 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末2.0gに代える以外は、実施例11の手順で、架橋重合体を有する電池を作製した。温度20℃、電流密度25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で充放電試験した。4.2Vまで充電し、2.5Vまで放電した。結果を表3に示す。

【0103】実施例14

正極の活物質である LiCoO_2 粉末2.0gを LiMn_2O_4 粉末2.0gに代える以外は、実施例11と同様の手順で、架橋重合体を有する電池を作製した。温度20℃、電流密度25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で充放電試験した。4.5Vまで充電し、3.5Vまで放電した。結果を表3に示す。

【0104】実施例15

正極の活物質である LiCoO_2 粉末2.0gを V_2O_5 粉末2.0gに代え、負極を厚さ100 μm のリチウム箔に代える以外は、実施例11と同様の手順で、架橋重合体を有する電池を作製した。温度20℃、電流密度25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で充放電試験した。1.8Vから3.0Vの間で充放電を行った。結果を表3に示す。

実施例16

正極の活物質である LiCoO_2 粉末2.0gを TiS_2 粉末2.0gに代え、負極を厚さ100 μm のリチウム箔に代える以外は、実施例11と同様の手順で、架橋重合体を有する電池を作製した。温度20℃、電流密度25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で充放電試験した。1.8Vから3.0Vの間で充放電を行った。結果を表3に示す。

【0105】実施例17

負極活物質であるメソフェーズカーボンマイクロビーズ2.5gを呉羽化学工業製ハードカーボン2.5gに代える以外は、実施例11と同様の手順で、架橋重合体を有する電池を作製した。温度20℃、電流密度25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で4.2Vまで充電し、2.5Vまで放電した。表4の放電容量を得た。

実施例18

負極活物質であるメソフェーズカーボンマイクロビーズ2.5gを天然黒鉛2.5gに代える以外は、実施例1と同様の手順で、架橋重合体を有する電池を作製した。温度20℃、電流密度25 μ A/cm²で4.2Vまで充電し、2.5Vまで放電した。表4の放電容量を得た。

【0106】実施例19

負極活物質であるメソフェーズカーボンマイクロビーズ2.5gをベトカ(株)製メソフェーズカーボンファイバー2.5gに代える以外は、実施例1と同様の手順で、架橋重合体を有する電池を作製した。温度20℃、

電流密度25 μ A/cm²で4.2Vまで充電し、2.5Vまで放電した。表4の放電容量を得た。

実施例20

負極としてリチウム箔(厚み100 μ m)を使用する以外は、実施例1と同様の手順で、架橋重合体を有する電池を作製した。温度20℃、電流密度25 μ A/cm²で4.2Vまで充電し、2.5Vまで放電した。表4の放電容量を得た。

【0107】

【表3】

	正極材料	放電容量(mAh)
実施例13	LiNi _{0.9} Co _{0.1} O ₂	2.0
実施例14	LiMn ₂ O ₄	1.8
実施例15	V ₂ O ₅	2.4
実施例16	TiS ₂	2.2

【0108】

【表4】

	負極材料	放電容量 (mAh)
実施例17	ハードカーボン	2.4
実施例18	天然黒鉛	2.3
実施例19	メソフェーズカーボンファイバー	2.2
実施例20	リチウム箔	3.8

【0109】比較例1

正極、負極およびポリマー電解質膜における三元共重合ポリマーをポリエチレンオキシドに代える以外は、実施例1と同様の手順で、電池を組み立てた。温度50℃、電流密度25 μ A/cm²で4.2Vまで充電し、2.5Vまで放電したところわずか0.5mAhの放電容量であっ

た。

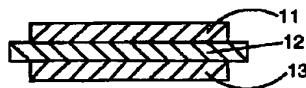
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1および実施例11で得られた電池の断面図。

【符号の説明】

11…正極、 12…電解質、 13…負極。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H01M 4/48
4/58

識別記号

F I

H01M 4/48
4/58